

10/538585

JC20 Rec'd PCT/PTO 1 5 JUN 2005
932.1308

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re: Application of: Xavier VILANOVA, et al.
Serial No.: Not yet known
Filed: Herewith
For: ANALYZING SYSTEM FOR THE DETECTION
OF REDUCING AND OXIDIZING GASES IN A
CARRIER GAS WITH A METAL-OXIDE-
SEMICONDUCTOR SENSOR ARRANGEMENT

LETTER RE PRIORITY

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

June 15, 2005

Dear Sir:

Applicant hereby claims the priority of Spanish Patent Application No. P-200300003 filed January 2, 2003 through International Patent Application No. PCT/IB2003/006442 filed December 23, 2003.

Respectfully submitted,

By: 
Dona C. Edwards
Reg. No. 42,507

Steinberg & Raskin, P.C.
1140 Avenue of the Americas, 15th Floor
New York, NY 10036-5803
Telephone: (212) 768-3800
Facsimile: (212) 382-2124
E-mail: sr@steinberggraskin.com

PCT/IB 0 3 / 0 6 4 4 2

23.12.03

10/538585
15 JUN 2005

REC'D 08 MAR 2004

WIPO

PCT



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGIA



Oficina Española
de Patentes y Marcas

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200300003, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 2 de Enero de 2003.

Madrid, 24 de octubre de 2003

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

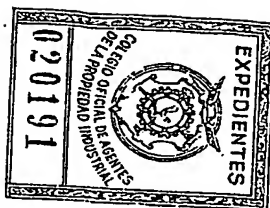
CARMEN LENCE REIJA

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



INSTANCIA DE SOLICITUD

NUMERO DE SOLICITUD

P200300003

03 ENE -2 10:12

FECHA Y HORA DE PRESENTACIÓN EN LA O.E.P.M.

FECHA Y HORA PRESENTACIÓN EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.

(4) LUGAR DE PRESENTACIÓN CÓDIGO
MADRID 28

(1) MODALIDAD

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(2) TIPO DE SOLICITUD

☐ ADICIÓN A LA PATENTE
☐ SOLICITUD DIVISIONAL
☐ CAMBIO DE MODALIDAD
☐ TRANSFORMACIÓN SOLICITUD PATENTE EUROPEA
☐ PCT: ENTRADA FASE NACIONAL

(3) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN:
MODALIDAD

NUMERO SOLICITUD

FECHA SOLICITUD

(5) SOLICITANTE(S): APELLIDOS O DENOMINACIÓN SOCIAL

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS
METALICOS, S. A.

NOMBRE

NACIONALIDAD

ESPAÑOLA

CÓDIGO PAÍS

ES

DNI/CIF

A08015646

CNAE

PYME

(6) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE

DOMICILIO Pl. Cívica, local P, 12. Univ. Autònoma CAMPUS UAB

LOCALIDAD BELLATERRA

PROVINCIA BARCELONA

PAIS RESIDENCIA ESPAÑA

NACIONALIDAD ESPAÑOLA

TELEFONO

FAX

CORREO ELECTRONICO

CÓDIGO POSTAL 08193

CÓDIGO PAÍS ES

CÓDIGO NACION ES

(7) INVENTOR (ES):

APELLIDOS

NOMBRE

NACIONALIDAD

CÓDIGO PAÍS

VILANOVA

XAVIER

ESPAÑOLA

ES

CORREIG

XAVIER

ESPAÑOLA

ES

LLOBET

EDUARD

ESPAÑOLA

ES

(8)

☐ EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR

☒ EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O ÚNICO INVENTOR

(9) MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO:

☒ INVENC. LABORAL

☐ CONTRATO

☐ SUCESIÓN

(9) TÍTULO DE LA INVENCION

SISTEMA ANALIZADOR PARA LA DETECCIÓN DE GASES REDUCTORES Y OXIDANTES EN UN GAS PORTADOR Y SENSOR DE GASES BASADO EN OXIDOS METALICOS DE TIPO SEMICONDUCTOR.

(11) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA:

☐ SI

☐ NO

(12) EXPOSICIONES OFICIALES: LUGAR

FECHA

(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:
PAÍS DE ORIGEN

CÓDIGO PAÍS

NÚMERO

FECHA

(14) EL SOLICITANTE SE ACOGE AL APLAZAMIENTO DE PAGO DE TASAS PREVISTO EN EL ART. 162. LEY 11/86 DE PATENTES ☐

(15) AGENTE/REPRESENTANTE: NOMBRE Y DIRECCIÓN POSTAL COMPLETA. (SI AGENTE P.I., NOMBRE Y CÓDIGO) (RELLENSE, ÚNICAMENTE POR PROFESIONALES)
Ponti Sales, Adelaida, 388/3, Consell de Cent, 322, Barcelona, Barcelona, 08007, España

(16) RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN:

☒ DESCRIPCIÓN. Nº DE PÁGINAS: 16

☒ Nº DE REIVINDICACIONES: 9

☒ DIBUJOS. Nº DE PÁGINAS: 3

☐ LISTA DE SECUENCIAS Nº DE PÁGINAS: 0

☒ RESUMEN

☐ DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☐ TRADUCCIÓN DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☒ DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN

☒ JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS DE SOLICITUD

☒ HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

☐ PRUEBAS DE LOS DIBUJOS

☐ CUESTIONARIO DE PROSPECCIÓN

☒ OTROS: DECL. INV. Y SOP. MAGNET.

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

Adelaida Ponti Sales

Colegiado Nº 2200

por mi compañero de profesión JORGE OJON DURAN

Colegiado num. 504

(VER COMUNICACIÓN)

FIRMA DEL FUNCIONARIO

NOTIFICACIÓN DE PAGO DE LA TASA DE CONCESIÓN:

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 2245/1986

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Informacion@oeppm.es

www.oeppm.es

C/ PANAMÁ, 1 • 28071 MADRID

MOD. 3101 - 1- EJEMPLAR PARA EL EXPEDIENTE

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Oficina Española
de Patentes y Marcas

HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

NUMERO DE SOLICITUD

P200300003

FECHA DE PRESENTACION

☒ PATENTE DE INVENCION

☐ MODELO DE UTILIDAD

(5) SOLICITANTES:

APELLIDOS O
DENOMINACIÓN SOCIAL

NOMBRE

NACIONALIDAD

CÓDIGO
PAÍS

DNI/CIF

CNAE

PYME

(7) INVENTORES:

APELLIDOS

BREZMES
CALAVIA
SANCHEZ

NOMBRE

JESUS
RAUL
XAVIER

NACIONALIDAD

ES

(12) EXPOSICIONES OFICIALES:

LUGAR

FECHA

(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:

PAIS DE ORIGEN

CÓDIGO
PAÍS

NÚMERO

FECHA

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO



NÚMERO DE SOLICITUD

P200300003

FECHA DE PRESENTACIÓN

RESUMEN Y GRÁFICO

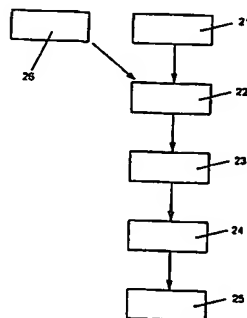
RESUMEN (Máx. 150 palabras)

SISTEMA ANALIZADOR PARA LA DETECCIÓN DE GASES REDUCTORES Y OXIDANTES EN UN GAS PORTADOR Y SENSOR DE GASES BASADO EN OXIDOS METALICOS DE TIPO SEMICONDUCTOR.

Sistema analizador para la detección de gases reductores y oxidantes en un gas portador, que se caracteriza por el hecho de que los medios de detección son sensores basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor que trabajan en ausencia de oxígeno y por el hecho de que dicho sistema comprende medios de conexión a una cámara que contiene dichos sensores, y además, por el hecho de que los medios de procesamiento y control comprenden un sistema de reconocimiento de dichos gases en tiempo real, que proporciona un diagrama en el que se sitúan e identifican las medidas efectuadas en dicho gas portador. Permite el análisis del gas en tiempo real.

GRÁFICO

Fig. 2





12

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

21 NÚMERO DE SOLICITUD

P200300003

22 FECHA DE PRESENTACIÓN

62 PATENTE DE LA QUE ES
DIVISORIA

31 NÚMERO

DATOS DE PRIORIDAD

32 FECHA

33 PAÍS

71 SOLICITANTE (S)

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METALICOS, S. A.

DOMICLIO Pl. Cívica, local P, 12. Univ. Autònoma CAMPUS NACIONALIDAD ESPAÑOLA

BELLATERRA

08193 BARCELONA ESPAÑA

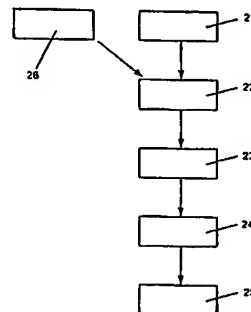
72 INVENTOR (ES)

XAVIER VILANOVA, XAVIER CORREIG, EDUARD LLOBET, JESUS BREZMES, RAUL CALAVIA,
XAVIER SANCHEZ

51 Int. Cl.

GRÁFICO (SÍMBOLO) (EN)

Fig. 2



54 TÍTULO DE LA INVENCION

SISTEMA ANALIZADOR PARA LA DETECCION DE GASES
REDUCTORES Y OXIDANTES EN UN GAS PORTADOR Y SENSOR DE
GASES BASADO EN OXIDOS METALICOS DE TIPO SEMICONDUCTOR.

57 RESUMEN

SISTEMA ANALIZADOR PARA LA DETECCIÓN DE GASES REDUCTORES Y OXIDANTES EN UN GAS PORTADOR Y SENSOR DE GASES BASADO EN OXIDOS METALICOS DE TIPO SEMICONDUCTOR.

Sistema analizador para la detección de gases reductores y oxidantes en un gas portador, que se caracteriza por el hecho de que los medios de detección son sensores basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor que trabajan en ausencia de oxígeno y por el hecho de que dicho sistema comprende medios de conexión a una cámara que contiene dichos sensores, y además, por el hecho de que los medios de procesado y control comprenden un sistema de reconocimiento de dichos gases en tiempo real, que proporciona un diagrama en el que se sitúan e identifican las medidas efectuadas en dicho gas portador. Permite el análisis del gas en tiempo real.

SISTEMA ANALIZADOR PARA LA DETECCIÓN DE GASES REDUCTORES Y
OXIDANTES EN UN GAS PORTADOR Y SENSOR DE GASES BASADO EN
OXIDOS METALICOS DE TIPO SEMICONDUCTOR.

5 La presente invención se refiere a un sistema
analizador para la detección de gases reductores y
oxidantes y el control en tiempo real de la calidad del
flujo de un gas portador. También se refiere a la
utilización, en ausencia de oxígeno, de los sensores de
10 gases basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La técnica más habitual para la evaluación de la
calidad de un gas portador, como por ejemplo el dióxido de
15 carbono, comprende el uso de equipos de cromatografía
específicos, que incluyen diferentes tipos de detectores
para asegurar la sensibilidad y selectividad del análisis
de los contaminantes habituales presentes en el dióxido de
carbono. Estos equipos, además de ser caros, presentan el
20 inconveniente de que no permiten una monitorización
continua del flujo de gas que se está usando en la
producción. Únicamente realizan análisis de muestras
puntuales. Esta técnica se utiliza habitualmente en los
centros de producción para poder evaluar la calidad de
25 dióxido obtenido, pero al tratarse de equipos costosos,
difícilmente pueden instalarse en cualquier planta
consumidora de dióxido de carbono, como por ejemplo una
embotelladora de bebidas carbónicas. Una alternativa es la
toma de muestras puntuales que pueden ser enviadas al
30 laboratorio correspondiente para su análisis. Sin embargo,
este sistema tampoco permite una monitorización continua
del flujo del gas, además de tener unos costes nada
despreciables.

Son conocidos en el mercado sistemas analizadores
35 para el análisis de la calidad del dióxido de carbono,

que comprenden diferentes equipos especializados como;

- analizadores de compuestos sulfurosos, generalmente basados en sistemas de piro luminiscencia,
- 5 ▪ analizadores de hidrocarburos aromáticos, basados en sistemas PID (Photo Ionización Detector) con lámpara de rayos ultravioletas,
- analizadores de hidrocarburos totales, basados en sistemas FID (Flame Ionization Detector).

10 Estos sistemas analizadores presentan el inconveniente de que son caros para ser instalados en las plantas consumidoras de dióxido de carbono, y de que además, tampoco permiten realizar un análisis en tiempo real de un flujo continuo de dióxido de carbono.

15 No existe en el mercado ningún sistema de bajo coste que sea capaz de realizar un análisis, aunque sea parcial, de la calidad del dióxido de carbono en tiempo real.

20 Ninguna de las técnicas habituales empleadas para evaluar la calidad del dióxido de carbono se basa en la utilización de sensores basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor.

25 Son conocidos los sensores de gases basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor para la detección de gases, tales como los gases tóxicos en la atmósfera. Se trata de sensores simples, de bajo coste y resistentes.

30 Los sensores basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor, han sido desarrollados para la detección de gases reductores y oxidantes en presencia de aire puro y por lo tanto, en presencia de oxígeno.

Es conocido que en presencia de aire puro, el material activo u óxido metálico semiconductor (tipo n), calentado a una temperatura entre 300°C y 500°C, adsorbe oxígeno atmosférico hasta llegar a una situación de 35 equilibrio. El proceso de adsorción de un átomo de oxígeno

implica la captura de un electrón desde la banda de conducción del óxido metálico. Por lo tanto, cuando un sensor se encuentra en presencia de aire puro y en equilibrio, presenta una resistencia eléctrica elevada, 5 también denominada resistencia base.

Es conocido que si el sensor se expone a la presencia de un gas reductor, éste reaccionará con el oxígeno adsorbido, estableciéndose una nueva situación de equilibrio. En este caso la concentración de átomos de 10 oxígeno adsorbidos será inferior a la que existía en presencia de aire puro y esto se traducirá en un mayor número de electrones en la banda de conducción. El resultado es una disminución muy apreciable de la resistencia del sensor. Este efecto es reversible puesto 15 que el sensor puede recuperar su resistencia base, si se expone de nuevo a la presencia de aire puro.

En presencia de un gas oxidante, se produce una competición por los lugares de adsorción entre dicho gas y el oxígeno. Esto se traduce en una situación de equilibrio 20 nueva en la que la resistencia del sensor aumenta. Este efecto vuelve a ser reversible.

Es conocido que el principio de funcionamiento del tipo de sensores descrito se resume en el hecho de que la conductancia de estos dispositivos cambia progresivamente 25 con los cambios que se producen en la composición de la atmósfera.

No son conocidos sensores basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor que permitan la detección de gases reductores y oxidantes, en ausencia completa de 30 oxígeno, en una atmósfera o corriente de gas portador.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

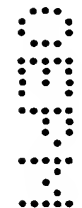
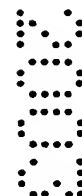
El objetivo de la presente invención es resolver los inconvenientes mencionados, desarrollando un sistema 35 analizador para la detección de gases reductores y

oxidantes en un gas portador, que evalúa la calidad del gas portador en tiempo real, utilizando sensores de gases basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor que trabajan en ausencia de oxígeno.

5 De acuerdo con este objetivo, el sistema analizador de la presente invención comprende una pluralidad de medios de detección, medios de calibración y medios de procesado y control de la adquisición y reconocimiento de datos, y se caracteriza por el hecho de
10 que dichos medios de detección de gases son sensores basados en óxidos metálicos de tipo semiconductor que trabajan en ausencia de oxígeno, por el hecho de que dicho sistema comprende medios de conexión de dicho gas portador a una cámara de medida que contiene dichos sensores, y
15 además, por el hecho de que dichos medios de procesado y control comprenden un sistema de reconocimiento de dichos gases en tiempo real, que proporciona un diagrama con zonas de decisión delimitadas, en el que se sitúan e identifican las medidas efectuadas en dicho gas portador.

20 Gracias a sus características, el sistema analizador permite realizar un análisis de la calidad de un gas portador, como por ejemplo el dióxido de carbono, en tiempo real. Se trata de un equipo de bajo coste que es aplicable en plantas consumidoras de gases, como por
25 ejemplo el dióxido de carbono, en plantas embotelladoras de bebidas carbónicas.

De acuerdo con la invención, el sistema se caracteriza por el hecho de que dichos medios de calibración comprenden una pluralidad de patrones o gases
30 calibrados, por lo menos igual al número de gases reductores y oxidantes que deben ser detectados en el gas portador, y por el hecho de que la respuesta de la pluralidad de sensores a las medidas de dichos patrones comprende la obtención de un vector de variación de
35 conductancia para cada gas calibrado o patrón.



De acuerdo con la invención, dicho sistema de reconocimiento comprende la obtención de una matriz de aprendizaje resultante de agrupar los vectores de variación de conductancia de las medidas efectuadas con la pluralidad de patrones o gases calibrados.

De acuerdo con el objetivo de la presente invención, dicho sistema de reconocimiento identifica las medidas efectuadas en el gas portador, según el algoritmo:

- obtención de un vector de variación de conductancias para la pluralidad de sensores que integran el sistema.
- autoescalado del vector con las medias y varianzas utilizadas para autoescalar la matriz de aprendizaje obtenida a partir de los patrones o gases calibrados.
- proyección del vector autoescalado sobre el espacio de los componentes principales extraídos a partir de la matriz de aprendizaje obtenida con los medios de calibración.
- En función de la posición ocupada por dicho vector, el sistema identifica un tipo de respuesta.

Preferiblemente, el tipo de respuesta identificada por el sistema comprende las respuestas de gas portador puro, gas portador contaminado en nivel de alerta de por lo menos un contaminante y gas portador contaminado en nivel de alarma de por lo menos un contaminante.

Ventajosamente, el sistema se caracteriza por el hecho de que dichos medios de procesado y control comprenden un microprocesador que corrige las derivas temporales de las respuestas de los sensores y controla y procesa los datos que permiten detectar la presencia de gases reductores y/o oxidantes a diferentes niveles preestablecidos.

Preferiblemente, dichos medios de conexión

comprenden una pluralidad de electroválvulas y tubos de conexión para permitir que el gas portador o gases calibrados fluyan a través de la cámara que contiene los sensores.

5 Según una realización preferida de la invención, el gas portador es dióxido de carbono.

De acuerdo con la invención se propone la utilización de un sensor de gases basado en óxidos metálicos de tipo semiconductor para la detección de gases
10 reductores y oxidantes presentes en un gas portador, en ausencia de oxígeno.

La ausencia de oxígeno en el gas portador se refiere a valores de oxígeno en dicho gas, no superiores a 30 ppm de oxígeno.

15

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para mayor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unos dibujos en los que, esquemáticamente y sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso
20 práctico de realización.

En dichos dibujos,

La figura 1 muestra la respuesta de dos sensores basados en óxidos de estaño, a 15 ppm de metano diluido en dióxido de carbono (figura 1a) y 1 ppm de dióxido de
25 azufre diluido en dióxido de carbono (figura 1b).

La figura 2 muestra un diagrama de bloques de funcionamiento del sistema analizador.

La figura 3 muestra un diagrama o espacio de los componentes principales con zonas o áreas de decisión
30 delimitadas para el dióxido de carbono puro, el dióxido de carbono en nivel de alerta y el dióxido de carbono en nivel de alarma.

La figura 4 muestra un diagrama o espacio de los componentes principales en el que se han proyectado tres
35 medidas efectuadas en el dióxido de carbono,

correspondientes a los tres vectores I_1 , I_2 y I_3 .

DESCRIPCION DE UNA REALIZACIÓN PREFERIDA

Las figuras 1a. y 1b muestran la respuesta de dos
5 sensores de gases basado en óxido de estaño (semiconductor de tipo n), a la presencia de trazas de metano y de dióxido de azufre, respectivamente, diluidas en dióxido de carbono.

Los sensores de gases basados en óxidos metálicos
10 de tipo semiconductor de la presente invención detectan gases oxidantes y reductores en una corriente continua de dióxido de carbono, en ausencia de oxígeno. Esto es, a una concentración de oxígeno en el dióxido de carbono a niveles no superiores a 30 ppm de oxígeno.

15 La figura 1a de la presente invención muestra la respuesta 1 de un sensor, basado en óxido de estaño (semiconductor de tipo n), a 15 ppm de metano diluido en dióxido de carbono, así como la resistencia 2 base del mismo sensor cuando se encuentra en situación de
20 equilibrio con el dióxido de carbono. La presencia del gas reductor conduce a un decremento de la resistencia del sensor 2. Este efecto es reversible puesto que el sensor puede recuperar su resistencia base 2 si se elimina el gas reductor, en este caso el metano, y se vuelve a exponer al
25 dióxido de carbono. La figura 1b de la presente invención muestra la respuesta 3 de otro sensor basado en óxido de estaño (semiconductor de tipo n) a 1 ppm de dióxido de azufre diluido en dióxido de carbono, así como la resistencia base 4 del mismo sensor cuando se encuentra en
30 situación de equilibrio con el dióxido de carbono. En este caso, la presencia de un gas oxidante conduce a un incremento de la resistencia 4 del sensor. Este efecto vuelve a ser reversible.

Se ha observado que el dióxido de carbono
35 interactúa reversiblemente con la superficie del óxido

metálico, actuando de forma parecida a como lo hace el oxígeno en la detección de trazas de contaminantes (gases reductores y oxidantes).

Los sensores de gases en general y los sensores
5 basados en óxidos metálicos en particular, son poco selectivos. Esto implica que todos los sensores presentan respuestas diferentes, pero no nulas, a los gases contaminantes. Por lo tanto, es necesario utilizar una matriz de varios sensores basados en óxidos metálicos, con
10 sensibilidades parcialmente solapadas, para poder identificar los diferentes gases contaminantes en el dióxido de carbono.

La figura 2 de la presente invención muestra un diagrama de bloques que facilita la comprensión del
15 funcionamiento del sistema analizador. Dicho sistema consta de una cámara de medida, de acero inoxidable, que contiene siete sensores 23 basados en óxidos metálicos, dotados con diferentes metales nobles, catalíticamente activos. El número de sensores guarda relación con el
20 número de gases contaminantes que deben ser detectados en el gas portador 21 o dióxido de carbono, cuya calidad se quiera evaluar. En el ejemplo que nos ocupa los sensores se han elegido para la detección de gases como el metano, propano, butano, hexano y otros compuestos orgánicos, como
25 el etileno. El sistema comprende medios de conexión 22 del dióxido de carbono 21 a la cámara de medida que contiene los sensores 23. Se trata de un número variable de electroválvulas y de tubos de conexión, en acero inoxidable, para permitir que el gas cuya calidad se
30 quiere evaluar, o bien, diferentes gases calibrados 26 o patrones de calibración, puedan fluir a través de la cámara donde se encuentran los sensores 23. El flujo de los gases se debe fijar a un valor constante, preferiblemente de 100 ml/min.

35 La lectura de la resistencia de los sensores se

realiza mediante un semi-puente de resistencias, donde una resistencia es el propio sensor (R_s) y la otra es una resistencia fija de valor apropiado (R_m). Se aplica una tensión conocida (V_c) a ambas resistencias conectadas en serie y se mide la tensión en el punto intermedio (V_m). Esta tensión se convierte de tensión analógica a digital, mediante un conversor analógico-digital A/D.

El calentamiento de los sensores se lleva a cabo mediante circuitos electrónicos que permiten calentar los sensores hasta su temperatura óptima de funcionamiento (entre 300 y 400°C).

Un programa llevado a cabo por un microprocesador se encarga de realizar las funciones siguientes:

a) Control de las electroválvulas tanto durante la fase de medida normal como durante la fase de calibración del equipo.

b) Control del proceso de adquisición de las tensiones V_m y su conversión A/D.

c) Obtención de la tensión V_m para cada sensor de la agrupación, una vez por segundo, y calculo del valor promedio de las V_m a lo largo de un minuto. Por lo tanto, para cada sensor, los valores promedio de V_m se van calculando en base a las últimas sesenta medidas realizadas.

d) Obtención de las resistencias para cada uno de los sensores de la agrupación, utilizando los valores promedio de las V_m . Así, para el sensor i -ésimo de la agrupación, conociendo el valor promedio V_{m_i} , su resistencia R_i se obtiene mediante el cálculo:

$$R_i = V_c R_m / (V_c - V_{m_i})$$

e) Cálculo de las variaciones de conductancia, una vez calculados los valores de las resistencias de los sensores. Para el sensor i -ésimo, su variación de

conductancia ΔG_i se define mediante la expresión:
 $\Delta G_i = 1/R_i - 1/R_{oi}$, donde R_{oi} es la resistencia del sensor
 en presencia del gas analizado puro o resistencia de base
 del sensor i -ésimo.

5 f) Obtención del vector de variación de
 conductancia para cada medida; vector $I = (\Delta G_1, \dots, \Delta G_n)$,
 donde n es el número de sensores que integran la
 agrupación. Dicho vector, constituye la información de
 entrada para un algoritmo de reconocimiento que se encarga
 10 de evaluar la calidad del gas que está siendo analizado.

g) Descarga periódica de la información generada
 por el sistema analizador en una dirección de Internet. Si
 se detectan niveles de algún contaminante por encima de
 valores prefijados, el sistema puede enviar mensajes de
 15 alerta y/o alarma a teléfonos móviles.

El sistema analizador que se describe comprende un
 sistema de reconocimiento 24 de datos basado en un proceso
 de aprendizaje que realiza medidas utilizando un conjunto
 de patrones o gases calibrados 26. La respuesta del
 20 sistema de reconocimiento 24 será una de las tres
 siguientes:

- a) Identificado dióxido de carbono puro.
- b) Identificado dióxido de carbono contaminado,
 concentración en nivel de alerta. El(los)
 25 contaminantes(s) es(son): lista de contaminantes.
- c) Identificado dióxido de carbono contaminado,
 concentración en nivel de alarma. El(los)
 contaminantes(s) es(son): lista de contaminantes.

El proceso de aprendizaje consiste en realizar
 30 medidas utilizando un conjunto de patrones o gases
 calibrados 26. Los patrones consisten en dióxido de

carbono puro y en dióxido de carbono contaminado. Se utilizan dos patrones calibrados para cada contaminante considerado: un patrón con el contaminante diluido a la concentración de alerta en dióxido de carbono y el otro
 5 diluido a la concentración de alarma. Finalmente, también se emplean patrones con mezclas binarias de contaminantes. Cada medida se repite un mínimo de tres veces para conseguir un conjunto de medidas representativo. Dicho proceso de aprendizaje posibilita la obtención de una
 10 matriz de aprendizaje, A , resultante de agrupar los vectores de variación de conductancias obtenidos como respuesta a las medidas de aprendizaje descritas más arriba. La dimensión de A es $m \times n$, donde m (filas) es el número de medidas de aprendizaje y n (columnas) es el
 15 número de sensores que integran la agrupación. Así, cada una de las filas de A se corresponde a una de las medidas de aprendizaje, y cada una de las columnas de A contiene las variaciones de conductancia experimentadas por un sensor de la agrupación.

20 La matriz A es normalizada mediante una operación de autoescalado. Esta operación se realiza por columnas. Se obtienen la media y la desviación estándar de cada columna. Si M_i y D_i son respectivamente la media y la desviación estándar de la columna i , entonces el nuevo
 25 valor de cualquier elemento de dicha columna se calcula como nuevo mediante $e_{ki} = (e_{ki} - M_i) / D_i$, donde e_{ki} representa al elemento de la fila k , columna i en la matriz A . Una vez A ha sido autoescalada, se realiza una extracción de componentes principales. El proceso de extracción de
 30 componentes principales es una técnica estándar no descrita aquí. Los componentes principales están formados

por una combinación lineal de las columnas de la matriz A autoescalada.

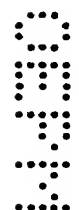
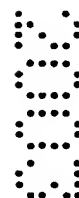
El resultado de la extracción de componentes principales realizada sobre un conjunto de medidas con 5 patrones o gases calibrados, es un diagrama 25 de unidades arbitrarias en el que se sitúan dichas medidas. El último paso del proceso de aprendizaje consiste en definir fronteras de decisión entre las zonas de dióxido de carbono puro, dióxido contaminado en nivel de alerta y 10 dióxido contaminado en nivel de alarma.

La figura 3 muestra un diagrama 25 con zonas o áreas de decisión delimitadas para el dióxido de carbono puro, el dióxido de carbono en nivel de alerta y el dióxido de carbono en nivel de alarma. Dicho diagrama 25 se ha obtenido con el proceso de aprendizaje utilizando las medidas con los gases calibrados o patrones 26. La referencia 00 corresponde a una medida con dióxido de carbono puro, mientras que las referencias 01, 02, 03, 04, 05, 06, 14 y 32, corresponden a medidas de dióxido de 20 carbono con distintos tipos o mezclas de contaminantes.

En la figura 3:

- 00: CO₂ puro
- 01: CO₂ + 10 ppm etileno
- 02: CO₂ + 20 ppm etileno
- 25 03: CO₂ + 30 ppm metano
- 04: CO₂ + 15 ppm metano
- 05: CO₂ + 0,5 ppm dióxido de azufre
- 06: CO₂ + 1 ppm dióxido de azufre
- 14: CO₂ + 10 ppm etileno + 15 ppm metano
- 30 32: CO₂ + 20 ppm etileno + 30 ppm metano

En dicho diagrama 25 se puede apreciar como el



dióxido de carbono puro se diferencia claramente del dióxido de carbono contaminado. También se aprecian los diferentes tipos de contaminación, puesto que las medidas de un mismo tipo, por ejemplo dióxido de carbono puro, aparecen agrupadas en el espacio de los dos primeros componentes principales y las medidas de dióxido de carbono afectado por diferentes contaminantes, ocupan posiciones diferentes en el espacio de los dos primeros componentes principales.

10 El sistema de reconocimiento 24 de datos descrito identifica las medidas efectuadas en el gas portador 21, en este caso el dióxido de carbono, según el algoritmo:

- a) Obtención de un nuevo vector de variación de conductancias o nueva medida que es necesario
15 identificar.
- b) Autoescalado del vector, utilizando las medias y varianzas que se usaron para autoescalar la matriz de aprendizaje A.
- c) Proyección del vector autoescalado sobre el espacio de
20 los componentes principales.
- d) En función de la posición ocupada por dicho vector, el sistema decide qué tipo de salida es la identificada.

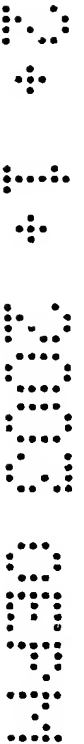
La figura 4 muestra un diagrama o espacio 25 de los componentes principales en el que se han proyectado tres medidas, correspondientes a los tres vectores I_1 , I_2 y I_3 . Estas medidas deben ser identificadas por el sistema de reconocimiento 24. Dada la posición que ocupa la proyección I_1 , se concluye que dicha medida pertenece a dióxido de carbono puro. La posición de I_2 es muy cercana
30 a la de las medidas de calibración con metano, se concluye que dicha medida se corresponde a un nivel de alerta por



contaminación de metano en el dióxido de carbono. La posición de I_3 es muy cercana a la de las medidas de calibración con metano y etileno, se concluye que dicha medida se corresponde a un nivel de alarma por 5 contaminación de metano y etileno en el dióxido de carbono.

Los sensores 23 de gases sufren derivas temporales en su respuesta. Estas derivas son asociables a procesos de envejecimiento del material activo. Por lo tanto, para 10 mantener un buen funcionamiento del sistema analizador a lo largo del tiempo, es necesario realizar calibraciones de forma periódica. El sistema hace estas calibraciones de forma automatizada y transparente para el usuario/operario. Con una periodicidad prefijada, por 15 ejemplo cada veinticuatro horas, el sistema entra en modo autocalibración. En este modo se realizan los pasos siguientes:

- a) Realización de una medida con cada uno de los patrones calibrados: dióxido de carbono puro, dióxido de carbono con nivel de alarma de contaminante 1, dióxido de carbono con nivel de alarma de contaminante p . Donde p es el número de contaminantes que se detectan en el dióxido de carbono.
- b) Autoescalado y proyección de las medidas de calibración 25 sobre el espacio 25 de los componentes principales.
- c) Cómputo de las distancias de cada una de las medidas de calibración al centroide de la clase a la que pertenecen. Si dicha distancia supera una cierta cota prefijada, se recalculan nuevas fronteras de decisión 30 teniendo en cuenta la información aportada por las medidas de calibración.



Una vez finalizado el proceso de autocalibración, el equipo queda listo para proseguir con el análisis en tiempo real de la calidad del dióxido de carbono o gas portador.

5 A pesar de que se ha descrito y representado una realización concreta de la presente invención, es evidente que el experto en la materia podrá introducir variantes y modificaciones, o sustituir los detalles por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de
10 protección definido por las reivindicaciones adjuntas.



REIVINDICACIONES

1. Sistema analizador para la detección de gases reductores y oxidantes en un gas portador 21, que
5 comprende una pluralidad de medios de detección 23, medios de calibración 26 y medios de procesado y control 24 de la adquisición y reconocimiento de datos, caracterizado por el hecho de que dichos medios de detección de gases son sensores 23 basados en óxidos metálicos de tipo
10 semiconductor que trabajan en ausencia de oxígeno, por el hecho de que dicho sistema comprende medios de conexión 22 de dicho gas portador 21 a una cámara de medida que contiene dichos sensores 23, y además, por el hecho de que dichos medios de procesado y control 24 comprenden un
15 sistema de reconocimiento de dichos gases en tiempo real, que proporciona un diagrama 25 con zonas de decisión delimitadas, en el que se sitúan e identifican las medidas efectuadas en dicho gas portador 21.

20 2. Sistema según la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que dichos medios de calibración comprenden una pluralidad de patrones o gases calibrados 26, por lo menos igual al número de gases reductores y oxidantes que deben ser detectados en el gas portador 21,
25 y por el hecho de que la respuesta de la pluralidad de sensores 23 a las medidas de patrones 26 comprende la obtención de un vector de variación de conductancia para cada gas calibrado o patrón 26.

30 3. Sistema según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que dicho sistema de reconocimiento comprende la obtención de una matriz de aprendizaje resultante de agrupar los vectores de variación de conductancia de las medidas efectuadas con la
35 pluralidad de patrones o gases calibrados 26.

4. Sistema según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que dicho sistema de reconocimiento identifica las medidas efectuadas en el gas portador 21, según el algoritmo:

- 5 - obtención de un vector de variación de conductancias para la pluralidad de sensores 23 que integran el sistema.
- autoescalado del vector con las medias y varianzas utilizadas para autoescalar la matriz de aprendizaje obtenida a partir de los patrones o gases calibrados 26.
- 10 - proyección del vector autoescalado sobre el espacio 25 de los componentes principales extraídos a partir de la matriz de aprendizaje obtenida con los medios de calibración 26.
- 15 - En función de la posición ocupada por dicho vector, el sistema identifica un tipo de respuesta.
- 20 5. Sistema según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el tipo de respuesta identificada por el sistema comprende las respuestas de gas portador puro, gas portador contaminado en nivel de alerta de por lo menos un contaminante y gas portador
- 25 contaminado en nivel de alarma de por lo menos un contaminante.

6. Sistema según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dichos medios de

30 procesado y control 24 comprenden un microprocesador que corrige las derivas temporales de las respuestas de los sensores 23 y controla y procesa los datos que permiten detectar la presencia de gases reductores y/o oxidantes a diferentes niveles preestablecidos.

7. Sistema analizador según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que dichos medios de conexión 22 comprenden una pluralidad de electroválvulas y tubos de conexión para permitir que el gas portador 21 o 5 gases calibrados 26 fluyan a través de la cámara que contiene los sensores 23.

8. Sistema analizador según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el gas portador 21 es 10 dióxido de carbono.

9. Utilización de un sensor 23 de gases basado en óxidos metálicos de tipo semiconductor para la detección de gases reductores y oxidantes presentes en un gas 15 portador 21, en ausencia de oxígeno.



Fig. 1a

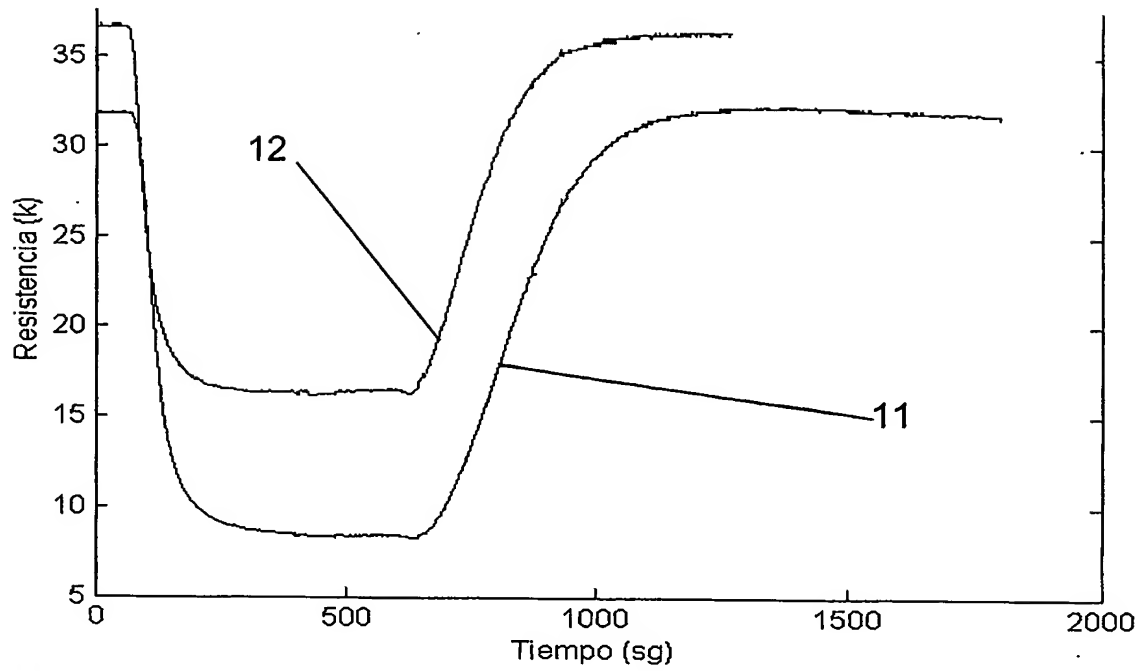


Fig. 1b

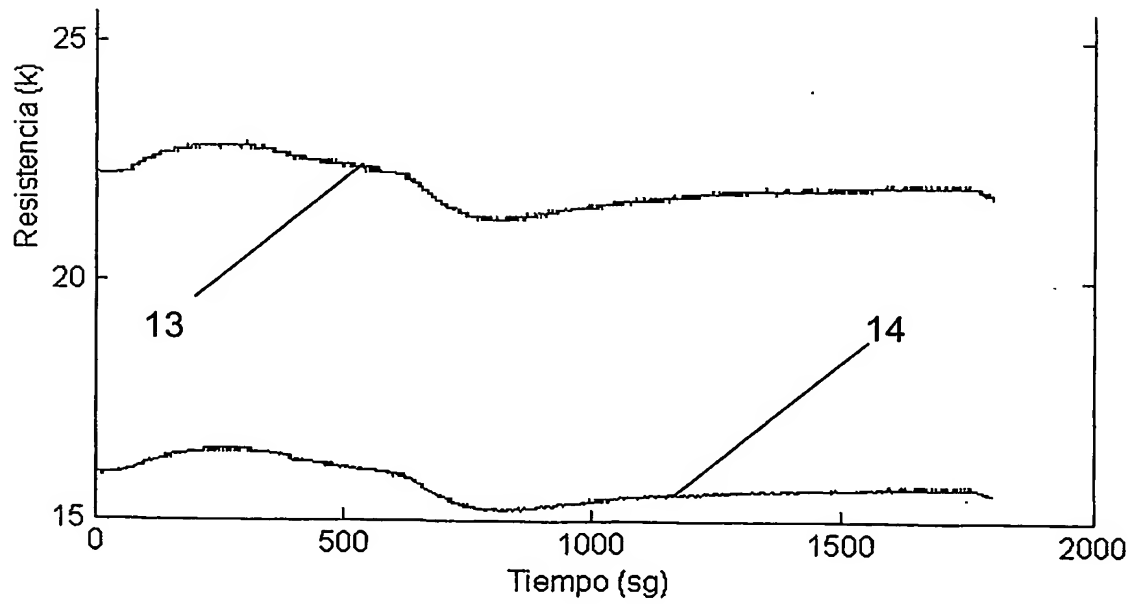
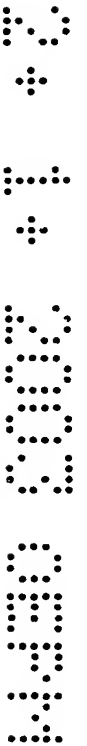
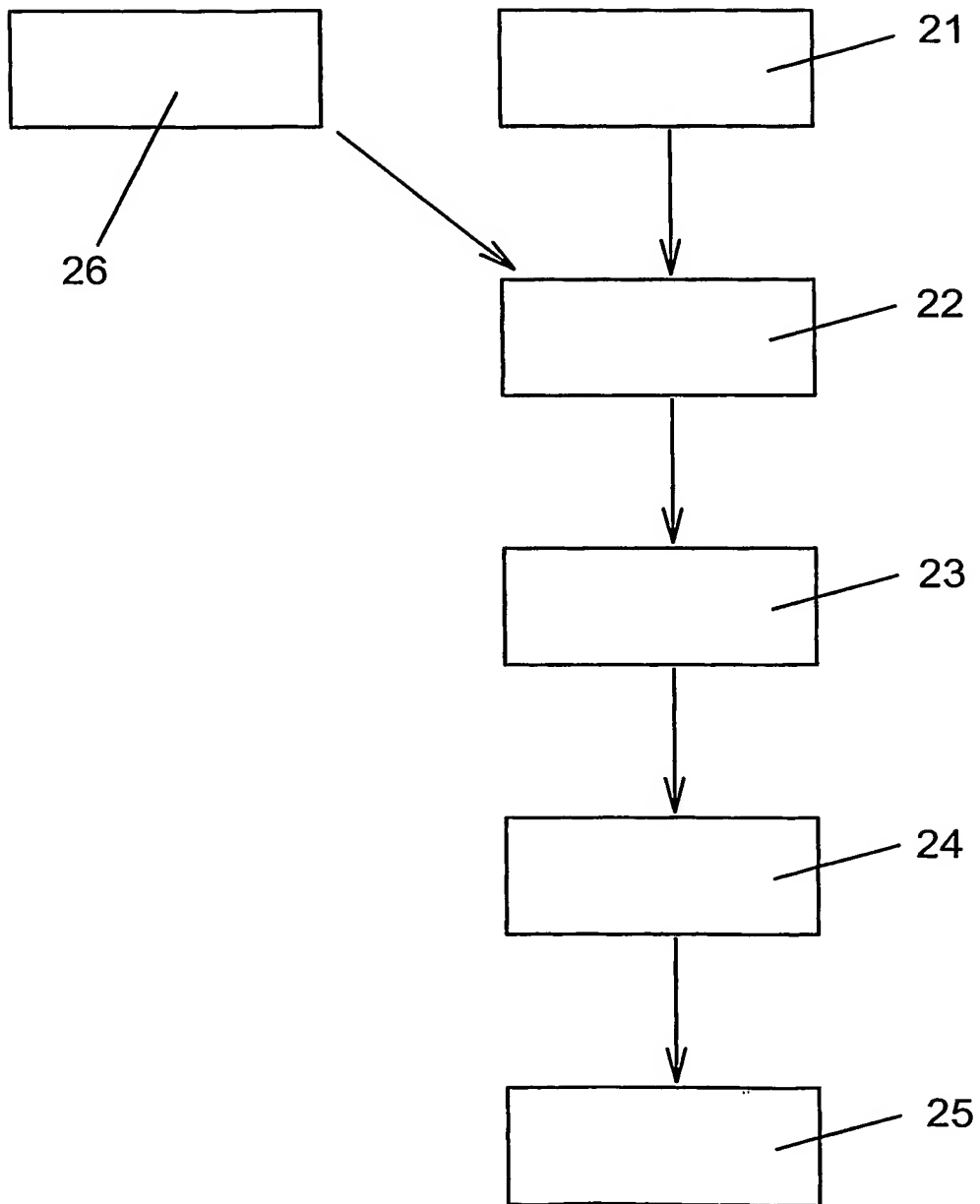


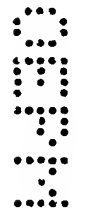
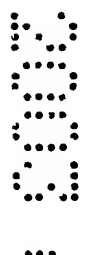
Fig. 2



٢٠



5



104538585

JC20 Rec'd PCT/PTO 1 5 JUN 2005

VERIFICATION OF TRANSLATION

I undersigned, Ms. Montse LOPEZ

Of C. Consell de Cent, 322; 08007 Barcelona; Spain

declare as follows:

1. That I am well acquainted with both the English and Spanish languages, and

2. That the attached document is a true and correct translation into English made by me to the best of my knowledge and belief of:

The Spanish patent n° P-200300003 filed on January 2, 2003

Barcelona, June 1, 2005

Signature of Translator: _____

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'J' or 'L' shape with a horizontal stroke extending to the right, positioned over the signature line.

10/538585

JC20 Rec'd PCT/PTO 1 5 JUN 2005

SPANISH PATENTS AND TRADEMARKS
OFFICE

OFFICIAL CERTIFICATE

I hereby certify that the annexed documents are an exact copy of the application for PATENT OF INVENTION number 200300003 filed with this Office on date January 2, 2003

Madrid, October 24, 2003

The Director of the Patents Department
and Technological Information

(signature)
CARMEN LENCE REIJA

[Seal of the
Spanish Patents and
Trademarks Office]

SPANISH PATENTS AND TRADEMARKS OFFICE

[Stamp bearing: Files-Association of Industrial Property Agents]

APPLICATION NUMBER
P200300003

INSTANCE OF APPLICATION FOR:

☒ PATENT OF INVENTION

☐ UTILITY MODEL

DATE AND HOUR OF FILING AT THE O.E.P.M.
2 January 2003

(2) <input type="checkbox"/> ADDITIONAL APPLICATION <input type="checkbox"/> DIVISIONAL APPLICATION <input type="checkbox"/> CHANGE OF MODALITY <input type="checkbox"/> TRANSFORMATION <input type="checkbox"/> EUROPEAN APPLICATION	(3) PRINCIPAL OR ORIGINAL FILE MODALITY APPLICATION NUMBER FILING DATE / /	DATE AND HOUR OF FILING IN A PLACE OTHER THAN THE O.E.P.M.
	MODALITY APPLICATION NUMBER FILING DATE / /	(4) PLACE OF FILING CODE MADRID 28

(5) APPLICANT (S) SURNAME OR JURIDICAL DENOMINATION	NAME	NATIONALITY	COUNTRY CODE	D.N.I.
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METALICOS, S.A.		SPANISH	ES	A08015646

(5) PARTICULARS OF THE FIRST APPLICANT

ADDRESS: Pl. Civica, local P.12. Univ. Autónoma CAMPUS UAB

TOWN: BELLATERRA

PROVINCE: BARCELONA

COUNTRY OF RESIDENCE: SPAIN

NATIONALITY: Spanish

PHONE []

POST CODE 08193

COUNTRY CODE [ES]

NATION CODE [ES]

(7) INVENTOR (S)	(8) <input type="checkbox"/> THE APPLICANT IS THE INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> THE APPLICANT IS NOT THE INVENTOR OR SOLE INVENTOR	(9) WAY OF OBTENTION OF RIGHTS <input checked="" type="checkbox"/> EMPLOYER (S) <input type="checkbox"/> CONTRACT <input type="checkbox"/> SUCCESSION
------------------	--	--

SURNAMES	NAME	NATIONALITY	CODE
VILANOVA	XAVIER	SPANISH	ES
CORREIG	XAVIER	SPANISH	ES
LLOBET	EDUARD	SPANISH	ES

(9) TITLE OF THE INVENTION
ANALYZING SYSTEM FOR THE DETECTION OF REDUCING AND OXIDIZING GASES IN A CARRIER GAS AND GAS SENSOR BASED ON SEMICONDUCTOR-TYPE METAL OXIDES.

(11) MICROBIOLOGICAL DEPOSIT ☐ YES ☐ NO

(12) OFFICIAL EXHIBITIONS: PLACE PLACE DATE

(13) PRIORITY DECLARATIONS

COUNTRY OF ORIGIN	CODE	NUMBER	DATE

(14) THE APPLICANTS REQUEST THE EXEMPTION OF THE PAYMENT OF TAXES PROVIDED IN ART. 162 L.P. ☐ YES ☐ NO

(15) REPRESENTATIVE	SURNAMES: PONTI SALES	NAME CODE Adelaida 388/31
---------------------	-----------------------	------------------------------

ADDRESS C. Consell de Cent, 322	TOWN Barcelona	PROVINCE POSTAL CODE Barcelona 080071
------------------------------------	-------------------	---

(16) LIST OF ANNEXED DOCUMENTS <input checked="" type="checkbox"/> SPECIFICATION N° OF PAGES 16 <input checked="" type="checkbox"/> CLAIMS N° OF PAGES 9 <input checked="" type="checkbox"/> DRAWINGS N° OF PAGES 3 <input type="checkbox"/> SEQUENCE LISTING 0 <input checked="" type="checkbox"/> ABSTRACT <input type="checkbox"/> PRIORITY DOCUMENT <input type="checkbox"/> TRANSLATION OF PRIORITY DOCUMENT	<input checked="" type="checkbox"/> REPRESENTATION FORM <input type="checkbox"/> PROOFS <input type="checkbox"/> RECEIPT OF PAYMENT OF TAXES <input checked="" type="checkbox"/> SHEET OF COMPLEMENTARY INFORMATION <input checked="" type="checkbox"/> OTHER Inventor's declaration and Magnetic support	SIGNATURE OF THE OFFICIAL Adelaida Ponti Sales
NOTIFICATION OF PAYMENT OF THE GRANT FEES		SIGNATURE OF THE APPLICANT OR REPRESENTATIVE Adelaida Ponti Sales Associate no. 320

To the Director of the Spanish Patents and Trademarks Office

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

APPLICATION NUMBER

P200000003

APPLICATION DATE

COMPLEMENTARY INFORMATION SHEET

☒ PATENT OF INVENTION

☐ UTILITY MODEL

(4) APPLICANTS	SURNAMES OR COMPANY NAME	NAME	DNI (Identity Card)
(6) INVENTORS	SURNAMES	NAME	NATIONALITY
BREZMES CALAVIA SANCHEZ		JESUS RAUL XAVIER	ES
(11) OFICIAL EXPOSITIONS			
PLACE:		DATE:	
(12) PRIORITY DECLARATIONS			
COUNTRY OF ORIGIN	CODE	NUMBER	DATE

MINISTRY OF
SCIENCE AND
TECNOLOGY

Spanish patents and trademarks Office

APPLICATION NUMBER

200300003

FILING DATE :

APPLICATION OF PATENT OF INVENTION

NUMBER	PRIORITY PARTICULARS DATE	COUNTRY
APPLICANT(S) SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METALICOS, S.A.		
ADDRESS: Pl Civica, local P.12 Univ. Autonoma CAMPUS NATIONALITY: SPANISH 08193 BELLATERRA, BARCELONA, SPAIN		
INVENTOR(S) XAVIER VILANOVA, XAVIER CORREIG, EDUARD LLOBET, JESÚS BREZMES, RAUL CALAVIA, XAVIER SÁNCHEZ		
INT. CL	GRAPHIC Fig. 2	
TITLE OF THE INVENTION ANALYXING SYSTEM FOR THE DETECTION OF REDUCING AND OXIDIZING GASES IN A CARRIER GAS AND GAS SENSOR BASED ON SEMICONDUCTOR-TYPE METAL OXIDES.		
ABSTRACT ANALYZING SYSTEM FOR THE DETECTION OF REDUCING AND OXIDIZING GASES IN A CARRIER GAS AND GAS SENSOR BASED ON SEMICONDUCTOR-TYPE METAL OXIDES Analyzing system for the detection of reducing and oxidizing gases in a carrier gas, characterized in that the detection means are sensors based on semiconductor-type metal oxides that work in the absence of oxygen, and in that said system includes means for connecting to a chamber which contains said sensors, and moreover in that the processing and control include a system of real-time recognition of said gases, which provides a diagram in which the measurements taken on said carrier gas are situated and identified. Permits analysis of the gas in real time.		

ABSTRACT AND GRAPHIC

ABSTRACT

ANALYZING SYSTEM FOR THE DETECTION OF REDUCING AND OXIDIZING GASES IN A CARRIER GAS AND GAS SENSOR BASED ON SEMICONDUCTOR-TYPE METAL OXIDES

Analyzing system for the detection of reducing and oxidizing gases in a carrier gas, characterized in that the detection means are sensors based on semiconductor-type metal oxides that work in the absence of oxygen, and in that said system includes means for connecting to a chamber which contains said sensors, and moreover in that the processing and control include a system of real-time recognition of said gases, which provides a diagram in which the measurements taken on said carrier gas are situated and identified. Permits analysis of the gas in real time.

Graphic

Fig. 2

JC20 Rec'd PCT/PTO 1 5 JUN 2005

2

ANALYZING SYSTEM FOR THE DETECTION OF REDUCING AND
OXIDIZING GASES IN A CARRIER GAS AND GAS SENSOR BASED
ON SEMICONDUCTOR-TYPE METAL OXIDES

5 This invention relates to an analyzing system for the
detection of reducing and oxidizing gases and the real-
time control of the quality of a carrier gas flow. It also
relates to the utilization, in the absence of oxygen, of
gas sensors based on semiconductor-type metal oxides.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

The most usual technique for assessing the quality of a
carrier gas, such as carbon dioxide, involves the use of
15 specific chromatography equipment, which include various
types of detectors to ensure the sensitivity and
selectivity of analysis of the habitual contaminants
present in carbon dioxide. In addition to being expensive,
such equipment has the disadvantage of not permitting
20 continuous monitoring of the gas being used in production.
Such pieces of equipment only carry out ad hoc sample
analysis. This technique is used habitually in production
centers to evaluate the quality of the dioxide obtained,
but as such equipment is expensive it can hardly be
25 installed in any plant that consumes carbon dioxide, such
as a carbonated drinks bottling plant. One alternative is
to take ad hoc samples that can be sent to the pertinent
laboratory for analysis. However, this system does not
permit continuous monitoring of the gas flow, while the
30 costs involved therein are far from negligible.

Known in the market are analyzing systems for
analyzing the quality of carbon dioxide, comprising
various types of specialized equipment such as:

- sulfur compounds analyzers, generally based on
35 pyro-luminiscence systems;

- aromatic hydrocarbon analyzers, based on PID (Photo Ionization Detector) systems with ultraviolet-light lamp;
- total hydrocarbons analyzers, based on FID (Flame Ionization Detector) systems.

Such analysis systems have the disadvantage of being expensive for installing in carbon dioxide consuming plants, while neither do they permit the carrying out of a real-time analysis of a continuous flow of carbon dioxide.

There exists in the market no low-cost system capable of carrying out an (even partial) real-time analysis of the quality of carbon dioxide.

None of the habitual techniques used for evaluating the quality of carbon dioxide is based on the utilization of sensors based on semiconductor-type metal oxides.

Known in the art are gas sensors based on semiconductor-type metal oxides for the detection of gases such as toxic gases in the atmosphere. These are simple, low-cost and robust sensors.

Sensors based on semiconductor-type metal oxides have been developed for the detection of reducing and oxidizing gases in the presence of pure air and, therefore, in the presence of oxygen.

It is known that in the presence of pure air the active material or semiconductor metal oxide (type n), when heated to a temperature between 300°C and 500°C, adsorbs atmospheric oxygen until it reaches a state of equilibrium. The process of adsorption of an oxygen atom involves the taking up of an electron from the conduction band of the metal oxide. Therefore, when a sensor is in the presence of pure air and in equilibrium, it shows high electrical resistance, also called base resistance.

It is known that if the sensor is exposed to the presence of a reducing gas, the gas will react with the

adsorbed oxygen, once again establishing a state of equilibrium. In this case, the concentration of adsorbed oxygen atoms will be lower than that which existed in the presence of pure air, and this will show itself in a larger number of electrons on the conduction band. This results in a very marked reduction of sensor resistance. This effect is reversible, for the sensor can recover its base resistance if it is once again exposed to the presence of pure air.

10 In the presence of an oxidizing gas, competition arises around the adsorption sites between that gas and the oxygen. This shows itself in new state of equilibrium in which the sensor resistance increases. This effect is in turn reversible.

15 It is known that the operational principle of the type of sensors described can be summarized in that the conductance of such devices changes progressively with the changes that take place in the composition of the atmosphere.

20 No sensors are known, however, based on semiconductor-type metal oxides that permit the detection of reducing and oxidizing gases in the complete absence of oxygen in a carrier gas atmosphere or current.

25 DESCRIPTION OF THE INVENTION

The objective of this invention is to solve the disadvantages mentioned by developing an analyzing system for the detection of reducing and oxidizing gases in a carrier gas which evaluates the quality of the carrier gas in real time, by using gas sensors based on semiconductor-type metal oxides that work in the absence of oxygen.

In accordance with this objective, the analyzing system of this invention comprises a plurality of detecting means, calibrating means, means for processing

and control of acquisition and data recognition, and is characterized in that said gas-detection means are sensors based on semiconductor-type metal oxides that work in the absence of oxygen, in that said system includes means for
5 connecting said carrier gas to a measuring chamber which contains said sensors, and in that said means of processing and control include a system of real-time recognition of said gases, which provides a diagram with delimited decision zones, in which the measurements taken
10 on said carrier gas are situated and identified.

Thanks to its characteristics, the analyzing system permits the carrying out of real-time analysis of the quality of a carrier gas, such as carbon dioxide. This is low-cost equipment that can be applied in plants that
15 consume gases, such as carbon dioxide, as in carbonated drinks bottling plants.

In accordance with the invention, the system is characterized in that said calibration means include a plurality of patterns or calibrated gases at least equal
20 in number to the number of reducing and oxidizing gases that have to be detected in the carrier gas, and in that the response of the plurality of sensors to the measurements of said patterns includes the obtaining of a vector of conductance variation for each calibrated gas or
25 standard.

In accordance with the invention, said recognition system comprises obtaining a learning matrix resulting from grouping the conductance variation vectors of the measurements taken with the plurality of patterns or
30 calibrated gases.

In accordance with the objective of this invention, said recognition system identifies the measurements taken in the carrier gas, according to the algorithm:

- obtaining a vector of conductance variation for the plurality of sensors that make up the system.
- auto scaling of the vector with the mean values and variances used to auto scale the learning matrix
5 obtained from the patterns or calibrated gases.
- projecting the auto scaled vector onto the space of the principal components extracted on the basis of the learning matrix obtained with the calibration means.
- 10 - depending on the position occupied by said vector, the system identifies a type of response.

Preferably, the type of response identified by the system includes the responses of pure carrier gas,
15 contaminated carrier gas at alert level due to at least one contaminant and contaminated carrier gas at alarm level due to at least one contaminant.

Advantageously, the system is characterized in that said processing and control means include a
20 microprocessor that corrects temporary deviations of the sensor responses and controls and processes the data that permit detection of the presence of reducing and/or oxidizing gases at various pre-established levels.

Preferably, said connecting means comprise a
25 plurality of electrically operated valves and connecting pipes to permit the carrier gas or calibrated gases to flow through the chamber that contains the sensors.

According to a preferred embodiment of the invention, the carrier gas is carbon dioxide.

30 In accordance with the invention, the utilization of a gas sensor based on semiconductor-type metal oxides is proposed for detecting reducing and oxidizing gases present in a carrier gas, in the absence of oxygen.

Absence of oxygen in the carrier gas refers here to oxygen values in said gas not exceeding 30 ppm of oxygen.

5 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

For a better understanding of the matters described, some drawings are attached which, schematically and solely by way of non-restrictive example, show a practical case of
10 embodiment.

In said drawings,

Figure 1 shows the response of two sensors based on tin oxide to 15 ppm of methane diluted in carbon dioxide (Figure 1a) and 1 ppm of sulfur dioxide diluted in
15 carbon dioxide (Figure 1b).

Figure 2 shows a block diagram of operation of the analyzing system.

Figure 3 shows a diagram or space of the principal components with zones or areas of decision delimited for
20 pure carbon dioxide, carbon dioxide at alert level and carbon dioxide at alarm level.

Figure 4 shows a diagram or space of the principal components on which three measurements taken on the carbon dioxide have been projected, corresponding to the three
25 vectors I_1 , I_2 and I_3 .

DESCRIPTION OF A PREFERRED EMBODIMENT

Figures 1a and 1b show the response of two gas sensors
30 based on tin dioxide (type-n semiconductor) to the presence of traces of methane and of sulfur dioxide, respectively, diluted in carbon dioxide.

The gas sensors based on semiconductor-type metal oxides of this invention detect oxidizing and reducing
35 gases in a continuous current of carbon dioxide, in the

absence of oxygen, that is, at an oxygen concentration in the carbon dioxide at levels not exceeding 30 ppm of oxygen.

Figure 1a of this invention shows the response 1
5 of a sensor based on tin oxide (type-n semiconductor) to 15 ppm of methane diluted in carbon dioxide, together with the base resistance 2 of the same sensor when in a state of equilibrium with the carbon dioxide. The presence of the reducing gas leads to a decrease of sensor 2
10 resistance. This effect is reversible, since the sensor can recover its base resistance 2 if the reducing gas, in this case methane, is eliminated and the sensor once again exposed to the carbon dioxide. Figure 1b of this invention shows the response 3 of another sensor based on tin oxide
15 (type-n semiconductor) to 1 ppm of sulfur dioxide diluted in carbon dioxide, together with the base resistance 4 of the same sensor when in a state of equilibrium with the carbon dioxide. In this case, the presence of an oxidizing gas leads to an increase in the resistance 4 of the
20 sensor. This effect is again reversible.

It has been observed that carbon dioxide interacts reversibly with the surface of the metal oxide, acting in a similar way to oxygen in the detection of traces of contaminants (reducing and oxidizing gases).

25 Gas sensors in general, and sensors based on metal oxides in particular, are not very selective. This means that all the sensors show different, though not nil, responses to the contaminant gases. It is therefore necessary to use an array of several sensors based on
30 metal oxides, with partially overlapping sensitivities, in order to be able to identify the various contaminant gases in the carbon dioxide.

Figure 2 of this invention shows a block diagram that facilitates understanding of the functioning of the
35 analyzing system. Said system consists in a measuring

chamber, made of stainless steel, which contains seven sensors 23 based on metal oxides, provided with different catalytically active noble metals. The number of sensors bears a relationship with the number of contaminant gases 5 that must be detected in the carrier gas 21 or carbon dioxide whose quality is to be evaluated. In the example in question, the sensors were chosen for detecting gases such as methane, propane, butane, hexane and other organic compounds, such as ethylene. The system includes means of 10 connecting 22 the carbon dioxide 21 to the measuring chamber, which contains the sensors 23. These consist in a variable number of electrically operated valves, made of stainless steel, to permit the gas whose quality is to be evaluated, or else different calibrated gases 26 or 15 calibration patterns, to flow through the chamber in which the sensors 23 are located. The flow of the gases must be set to a constant value, preferably 100 ml/min.

The resistance reading of the sensors is implemented by means of a semi-bridge of resistances, in 20 which one resistance is the sensor (R_s) itself and the other is a fixed resistance (R_m) of appropriate value. A known voltage (V_c) is applied to both resistances connected in series and the voltage is measured at the intermediate point (V_m). This voltage is converted from 25 analog voltage to digital voltage by an analog-digital converter A/D.

The sensors are heated by means of electronic circuits which permit the sensors to be heated up to their optimum operational temperature (between 300 and 400°C).

30 A program implemented by a microprocessor 24 carries out the following functions:

a) Control of the electrically operated valves during both the normal measuring phase and the equipment calibration phase.

b) Control of the process of taking up the V_m voltages and their A/D conversion.

c) Obtaining the voltage V_m for each sensor in the bank, once each second, and calculating the average of the 5 V_m values over the course of one minute. For each sensor, therefore, the average V_m values are from then on calculated on the basis of the last sixty measurements taken.

d) Obtaining the resistances for each one of the 10 sensors in the bank, using the average of the V_m values. Thus, with the average V_{m_i} value known, the resistance R_i for the i -nth sensor in the bank is obtained by means of the calculation:

$$R_i = VCR_m / (VC - V_{m_i})$$

15 e) Calculating the conductance values, once the resistance values of the sensors have been calculated. The conductance value variation ΔG_i for the i -nth sensor is defined by means of the expression: $\Delta G_i = 1/R_i - 1/R_{oi}$, where R_{oi} is the resistance of the sensor in the presence 20 of the pure gas analyzed, or base resistance of the i -nth sensor.

f) Obtaining the vector of conductance variation for each measurement; vector $I = (\Delta G_i, \dots, \Delta G_n)$, where n is the number of sensors making up the bank. Said vector 25 constitutes the starting information for a recognition algorithm, which then evaluates the quality of the gas being analyzed.

g) Periodic downloading of the information generated by the analyzing system to an Internet address. 30 If levels of any contaminant above preset values are detected, the system can send alert and/or alarm messages to mobile telephones.

The analyzing system described includes a data-recognition system 24 based on a learning process that 35 takes measurements using a set of patterns or calibrated

gases 26. The response of the recognition 24 system will be one of the following three:

a) Pure carbon dioxide identified.

b) Contaminated carbon dioxide at alert-level concentration identified. The contaminant(s) is(are) as follows: list of contaminants.

c) Contaminated carbon dioxide at alarm-level concentration identified. The contaminant(s) is(are) as follows: list of contaminants.

10 The learning process consists in taking measurements using a set of patterns or calibrated gases 26. The patterns consist in pure carbon dioxide and contaminated carbon dioxide. Two calibrated patterns are used for each contaminant considered: one standard with 15 the contaminant diluted to the alert concentration of carbon dioxide and the other diluted to the alarm concentration. Finally, patterns with binary mixtures of contaminants are also used. Each measurement is repeated at least three times in order to achieve a representative 20 set of measurements. This learning process makes it possible to achieve a learning matrix, A , resulting from grouping together the conductance variation vectors obtained in response to the learning measurements described above. The dimension of A is $m \times n$, where m (rows) 25 is the number of learning measurements and n (columns) is the number of sensors forming part of the bank. Thus, each of the rows of A corresponds to one of the learning measurements, and each of the columns of A contains the conductance variations undergone by one sensor of the 30 bank.

The matrix A is standardized by means of an auto scaling operation. This operation is carried out by columns. The mean and the standard deviation of each column are obtained. If M_i and D_i are, respectively, the 35 mean and the standard deviation of column i , then the new

value of any element of that column is calculated as a new
 by means of $e_{ki} = (e_{ki} - M_i) / D_i$, where e_{ki} represents the
 element of row k , column i in matrix A . Once A has been
 auto scaled, an extraction of principal components is
 5 carried out. The principal component extraction process is
 a standard technique not described here. The principal
 components are made up of a linear combination of the
 columns of the auto scaled matrix A .

The result of the extraction of principal
 10 components carried out on a set of measurements with
 patterns or calibrated gases is a diagram 25 of arbitrary
 units in which those measurements are situated. The last
 step in the learning process consists in defining decision
 boundaries between the zones of pure carbon dioxide,
 15 contaminated carbon dioxide at alert level and
 contaminated carbon dioxide at alarm level.

Figure 3 shows a diagram 25 with decision zones or
 areas delimited for pure carbon dioxide, contaminated
 carbon dioxide at alert level and contaminated carbon
 20 dioxide at alarm level. Said diagram 25 was obtained with
 the learning process by using the measurements with the
 calibrated gases or patterns 26. Reference 00 relates to a
 measurement with pure carbon dioxide, while references 01,
 02, 03, 04, 05, 06, 14 and 32 relate to measurements of
 25 carbon dioxide with different types or mixtures of
 contaminants.

In Figure 3:

- 00: pure CO₂
- 01: CO₂ + 10 ppm ethylene
- 30 02: CO₂ + 20 ppm ethylene
- 03: CO₂ + 30 ppm methane
- 04: CO₂ + 15 ppm methane
- 05: CO₂ + 0.5 ppm sulfur dioxide
- 06: CO₂ + 1 ppm sulfur dioxide
- 35 14: CO₂ + 10 ppm ethylene + 15 ppm methane

32: CO₂ + 20 ppm ethylene + 30 ppm methane

In said diagram 25, it can be observed that the pure carbon dioxide is clearly differentiated from the contaminated carbon dioxide. Different types of contamination are also observable, since the measurements of a single type, for example pure carbon dioxide, appear grouped in the space of the first two principal components, while the measurements of carbon dioxide affected by different contaminants occupy different positions in the space from the first two principal components.

The data recognition system 24 described identifies the measurements taken in the carrier gas 21, in this case carbon dioxide, according to the algorithm:

- 15 a) Obtaining of a new conductance-variation vector or new measurement that has to be identified.
- b) Auto scaling of the vector, using the means and variances used to auto scale the learning matrix A.
- c) Projection of the auto scaled vector on the space of
- 20 the principal components.
- d) Depending on the position occupied by said vector, the system decides which type of outlet has been identified.

Figure 4 shows a diagram of space 25 of the principal components onto which three measurements have been projected, corresponding to the three vectors I_1 , I_2 and I_3 . These measurements must be identified by the recognition system 24. Given the position occupied by projection I_1 , it is concluded that said measurement pertains to pure carbon dioxide. The position of I_2 is

30 very close to that of the calibration measurements with methane, so it is concluded that this measurement corresponds to an alert level due to methane contamination in the carbon dioxide. The position of I_3 is very close to that of the calibration measurements with methane and

35 ethylene, so it is concluded that this measurement

corresponds to an alarm level due to methane and ethylene contamination in the carbon dioxide.

The gas sensors 23 suffer from temporary deviations in their response. These deviations can be associated with raw material ageing processes. Therefore, in order to maintain the analyzing system in good operational order over time calibrations have to be carried out periodically. The system implements these calibrations in an automated way transparent to the user/operator. At preset intervals, such as every twenty-four hours, the system enters self-calibration mode. In this mode the following steps are carried out:

a) Taking a measurement with each of the calibrated patterns: pure carbon dioxide, carbon dioxide with contaminant alarm level 1, carbon dioxide with contaminant alarm level p , where p is the number of contaminants detected in the carbon dioxide.

b) Auto scaling and projection of the calibration measurements onto the space 25 of the principal 20 components.

c) Reckoning of the distances of each of the calibration measurements from the centroid of the class to which they belong. If that distance exceeds a certain preset measurement, new decision boundaries are recalculated taking account of the information provided by the calibration measurements.

Once the self-calibration process has ended, the equipment is ready to proceed with the real-time analysis of the quality of the carbon dioxide or carrier gas.

30 Although one specific embodiment of the invention has been described and shown, it will be clear that an expert on the subject could introduce variations and modifications, or replace the details with others that are technically equivalent, without departing from the sphere 35 defined by the attached claims.

CLAIMS

1. Analyzing system for the detection of reducing and oxidizing gases in a carrier gas 21, which comprises a plurality of detecting means 23, calibrating means 26, and means for processing and control 24 of acquisition and data recognition, characterized in that said gas-detection means are sensors 23 based on semiconductor-type metal oxides that work in the absence of oxygen, in that said system includes means 22 for connecting said carrier gas 21 to a measuring chamber which contains said sensors 23, and in that said means 24 of processing and control include a system of real-time recognition of said gases, which provides a diagram 25 with delimited decision zones, in which the measurements taken on said carrier gas 21 are situated and identified.

2. System according to Claim 1, characterized in that said calibration means include a plurality of patterns or calibrated gases 26 at least equal in number to the number of reducing and oxidizing gases that have to be detected in the carrier gas 21, and in that the response of the plurality of sensors 23 to the measurements of patterns 26 includes the obtaining of a vector of conductance variation for each calibrated gas or standard 26.

3. System according to Claims 1 and 2, characterized in that said recognition system comprises obtaining a learning matrix resulting from grouping the conductance variation vectors of the measurements taken with the plurality of patterns or calibrated gases 26.

4. System according to Claim 3, characterized in that said recognition system identifies the measurements taken in the carrier gas 21, according to the algorithm:

- obtaining a vector of conductance variation for the plurality of sensors that make up the system.
- auto scaling of the vector with the mean values and variances used to auto scale the learning matrix obtained from the patterns or calibrated gases 26.
- projecting the auto scaled vector onto the space 25 of the principal components extracted on the basis of the learning matrix obtained with the calibration means 26.
- in function of the position occupied by said vector, the system identifies a type of response.

15

5. System according to Claim 4, characterized in that the type of response identified by the system includes the responses of pure carrier gas, contaminated carrier gas at alert level due to at least one contaminant and contaminated carrier gas at alarm level due to at least one contaminant.

6. System according to Claim 1, characterized in that said processing and control means 24 include a microprocessor that corrects temporary deviations of the sensor 23 responses and controls and processes the data that permit detection of the presence of reducing and/or oxidizing gases at various pre-established levels.

7. Analyzing system according to Claims 1 and 2, characterized in that said connecting means 22 comprise a plurality of electrically operated valves and connecting pipes to permit the carrier gas 21 or calibrated gases 26 to flow through the chamber that contains the sensors 23.

35

8. Analyzing system according to Claim 1, characterized in that the carrier gas 21 is carbon dioxide.

5 9. Utilization of a gas sensor 23 based on semiconductor-type metal oxides is proposed for detecting reducing and oxidizing gases present in a carrier gas 21, in the absence of oxygen.

Fig. 1a

Resistance (k)

Time (sec.)

5

Fig. 1b [idem]

Fig. 3

10 Points on principal component 2

Points on principal component 1

Fig. 4 [idem]

15